

1/9/9

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001606559

WPI Acc No: 1976-40966X/197622

High density, high strength magnetite powder prodn. - by oxidising iron hydroxide prepd. from an aq soln. of ferrous salt and silica

Patent Assignee: MITSUBISHI METAL CORP & ELEC (MITV)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51044298	A	19760415				197622 B
JP 80028203	B	19800726				198034

Priority Applications (No Type Date): JP 74117121 A 19741014

Abstract (Basic): JP 51044298 A

Method comprises adding alkali, such as NaOH, to an aq. soln. of ferrous salt and silicic anhydride to produce iron hydroxide, the amount of silicic anhydride being 0.01 to 3 wt. % w.r.t. the amount of magnetite to be produced, and oxidizing the iron hydroxide to produce the magnetite system powder. The powder is used in ultra-sonic vibrators and transformers for generating high voltages.

Title Terms: HIGH; DENSITY; HIGH; STRENGTH; MAGNETITE; POWDER; PRODUCE; OXIDATION; IRON; HYDROXIDE; PREPARATION; AQUEOUS; SOLUTION; FERROUS; SALT ; SILICA

Derwent Class: L03; U12; V02; V06; X12; X24

International Patent Class (Additional): C01G-049/08; C04B-035/26;

H01F-001/11; H01L-041/20

File Segment: CPI; EPI



特 許 願 (1)

特許庁長官殿 昭和49年10月14日

1. 発 明 の 名 称
フスマツ セイゾウホク
マグネタイト粉末の製造法
2. 発 明 者
オオキヤシ オオワダ
住 所 埼玉県大宮市大和田2丁目1596番地
氏 名 フキ モト ムウ ミ (ほか 3 名)
特許出願人
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
名称(氏名) (626) 三菱金属株式会社
代表者 稲 井 好 廣
4. 代 理 人
居 所 東京都港区芝罘平町40番地
第19森(永田)ビル3階
〒105 電話 東京 504-3858~9
氏 名 弁 理 士 富 田 和 夫 (7687)

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

マグネタイト粉末の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

第1鉄塩水溶液にアルカリを加えて水酸化第1鉄を生成させ、前記生成した水酸化第1鉄を酸化してマグネタイト粉末を製造する方法において、前記溶液に、生成するマグネタイト量に対して0.01~3重量%の無水ケイ酸を含有するように無水ケイ酸および/またはその塩を添加したことを特徴とするマグネタイト粉末の製造法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

この発明は湿式法におけるマグネタイト粉末の製造法に関するものである。

従来、マグネタイトは、スピネル・フェライトの1種であり、スピネル・フェライトの中では、

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-44298

④ 公開日 昭51. (1976) 4. 15

② 特願昭 49-117/21

② 出願日 昭49. (1974) 10. 14

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7303 57

7303 57

7161 41

⑤ 日本分類

62 B0

62 B74

15 F27

⑤ Int. Cl²

H01F 1/11

H01L 41/20

C01G 49/08

室温での飽和磁化が最も高いこと、および静磁歪量の高いことなどから超音波振動子や高電圧発生用トランスコアなどの製造に効適な材料であると考えられていたが、前記マグネタイトは高密度の焼結体が得にくく、この結果として電気抵抗も低いものとなることなどの主原因によつて、その焼結体が磁心として用いられたことは未だかつてその例を見ないところである。

本発明者等は、上述のような観点から高密度のマグネタイト焼結体を得べく、

(1) Fe_2O_3 粉末を出発原料として用い、焼結温度において所定の雰囲気に係つことによつてマグネタイト (Fe_3O_4) 焼結体を製造する方法、

(2) FeO 粉末を出発原料として用い、上記(1)方法と同様にしてマグネタイト焼結体を製造する方法、について試みたが、上記(1)方法では、出発原料である Fe_2O_3 が還元される過程における脱酸素によつて焼結体に空孔が残つて高密度の焼結体が得られず、また上記(2)方法では、酸素の吸収速度が遅く、したがつて均一組成のマグネタイト焼結体が

得られないという結果を得た。したがって、これらの結果から、出発原料として FeO および Fe_2O_3 粉末を用いた場合には高密度のマグネタイト焼結体は得られないということが判明し、高密度のマグネタイト焼結体を得るためには出発原料としてマグネタイト粉末（以下 Fe_2O_3 粉末という）を使用する必要があるとの結論に達した。

本発明者等は、上述の結論にもとづいて、従来公知の方法によつて製造された Fe_2O_3 粉末について検討を加うるに、

(a) Fe_2O_3 粉末を低温度で還元して製造した（乾式法） Fe_2O_3 粉末においては、還元される過程における脱酸素によつて粉末自身に空孔が残り、このように空孔の残留した Fe_2O_3 粉末から製造した焼結体は極めて低密度となり、高密度のものは得られないことが判明した。これに対して、

(b) 主として硫酸第1鉄や塩化第1鉄などからなる第1鉄塩を水に溶解し、これに水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液を加えて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を生成させ、前記 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を空気また

は酸素ガスによつて酸化して製造した（以下湿式法という） Fe_2O_3 粉末は、その粒径がそろつて均一なものであつた。

現在上記湿式法によつて製造された Fe_2O_3 粉末は黒色顔料や磁気記録媒体としてしか用いられていないが、本発明者等は、高密度の Fe_2O_3 焼結体を製造することができる Fe_2O_3 粉末の製造法として上記湿式法に着目し研究を行なつた結果、上記湿式法において、無水ケイ酸（ SiO_2 ）が生成した Fe_2O_3 粉末の焼結性に極めて良好な影響をもたらすことを見出したのである。

したがって、この発明は、上記湿式法において、第1鉄塩溶液に、例えば NaOH や KOH などのアルカリを添加して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を生成させる際に、前記アルカリ溶液中に無水ケイ酸（ SiO_2 ）をそのままの形か、例えばケイ酸ソーダやケイ酸カリなどのケイ酸塩の形か、またはこれらを一定量の水に溶解した形で、次工程の酸化で生成する Fe_2O_3 粉末の量に対して前記 SiO_2 が 0.01 ~ 3 重量% 含有するように添加して溶解させ、このように SiO_2

を含有したアルカリ溶液を空気または酸素ガスで酸化して 0.01 ~ 3 重量% の量の SiO_2 が微細にして均一に分散含有した Fe_2O_3 粉末を製造することからなり、前記 SiO_2 含有の Fe_2O_3 粉末より焼結体を製造するに際しては前記 Fe_2O_3 粉末の粒成長がおさえられ、この結果微細粒子構造にして空孔が存在せず、高密度高強度の Fe_2O_3 焼結体を得られるようになることに特徴を有するものである。つぎにこの発明を実施例により説明する。

実施例

カ性ソーダ 1.44g を水 2L に溶解したアルカリ溶液を多数用意し、それぞれの前記溶液に対して無水ケイ酸を 0.1g ずつ増加して 5.0g まで添加し、加熱溶解して SiO_2 含有アルカリ溶液を調製した。ついで前記溶液のそれぞれに対して硫酸第1鉄 4.00g を水 2L に溶解した溶液を加えて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を生成させた。前記 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成のそれぞれの溶液の温度を 70℃ とし、これに酸素ガスを 25 ml/min. の割合で 6 時間通して酸化し、 Fe_2O_3 粉末を生成させた。生成した Fe_2O_3 粉末を

洗浄し乾燥した後、1 ton/cm² の圧力で成型し、 CO_2 雰囲気中、1300℃ で 4 時間焼結を行ない、上述のように SiO_2 の含有量の異つた Fe_2O_3 焼結体を得た。このようにして得られた焼結体の粒子大きさと抗折強度を測定し、第1図および第2図に示す結果を得た。

第1図には、上記実施例で得られた Fe_2O_3 焼結体中の SiO_2 量と前記焼結体粒子の大きさとの関係が(a)曲線として、また比較の目的で Fe_2O_3 粉末と SiO_2 粉末とを機械的に前記 SiO_2 粉末の混合量を変化させながら混合したものを上記実施例におけると同条件で焼結して焼結体を製造した場合の同様な関係が(b)曲線として示されている。

図示されるように、この発明による焼結体（a 曲線）においては、 Fe_2O_3 粉末が生成する時に前記 Fe_2O_3 粒子のまわりに均一に SiO_2 が吸着するため極めて少量の SiO_2 含有によつて粒成長は阻害され、この結果焼結体粒子の大きさは小さいものとなり、この傾向は SiO_2 : 約 0.2 重量% 含有まで急激に現われ、 SiO_2 : 約 0.2 ~ 3 重量% の範

図においてよりなだらかにその粒子の大きさは漸減した。しかし SiO_2 : 3 重量多を越えて含有してもその効果にさらに著しい向上は見られないことを示している。また Fe_3O_4 焼結体粒子の微細化に及ぼす SiO_2 の最低含有量は 0.01 重量多であつた。

上述の結果から、この発明における Fe_3O_4 粉末に対する SiO_2 の含有量を 0.01 ~ 3 重量多に限定したのである。

これに対して、比較例 (b 曲線) における焼結体においては、焼結体粒子に対する SiO_2 の粒成長阻害効果は、この発明にかかる焼結体に比して極めて低いことが示されている。これは粉末同志の混合を完全にすることが難かしいことから焼結を行つた際に均一な組織の焼結体が得にくいということに原因するのである。したがつて上記比較例において、焼結体の粒子を小さくする、すなわち粒成長阻害成分である SiO_2 を均一に分散添加するためには多量の SiO_2 を添加しなければならず、このような多量の SiO_2 添加では焼結体密度

が低下して高強度が得られないことになるのである。

また、第 2 図には、この発明の方法によつて製造した SiO_2 含有 Fe_3O_4 粉末を使用して製造した焼結体においては、 SiO_2 含有量が増すにしたがつて、すなわち焼結体粒子の大きさが小さくなるにしたがつて抗折強度が増加することが示されている。しかしながら、その含有量がこの発明の範囲外の 3 重量多を越えるようになると、焼結体密度が低下するようになることから、その抗折強度も低下することが明示されている。

上述のように、この発明の方法によつて製造した Fe_3O_4 粉末から製造した Fe_3O_4 焼結体は、その粒子が均一に著しく小さなものになつており、その焼結体密度も増加して抗折強度が極めて高いものなり、これをフェライト磁心として使用した場合にすぐれた性能を発揮するものとなるのである。

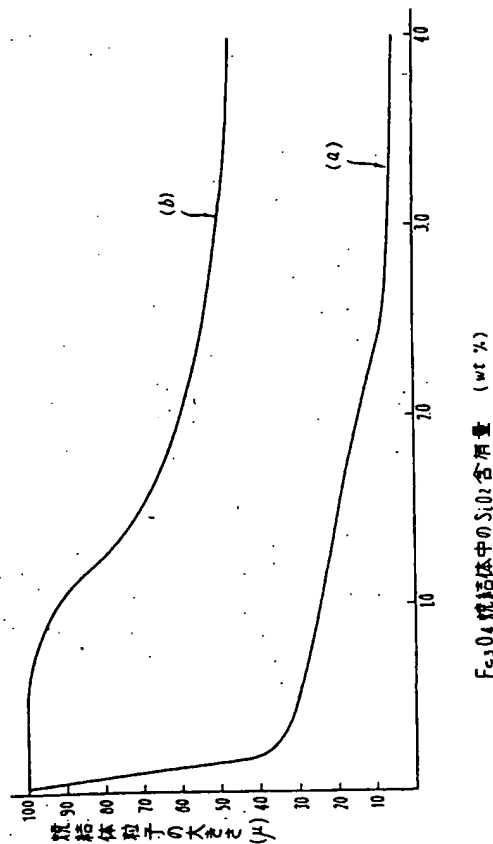
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は比較例との比較において示したこの発

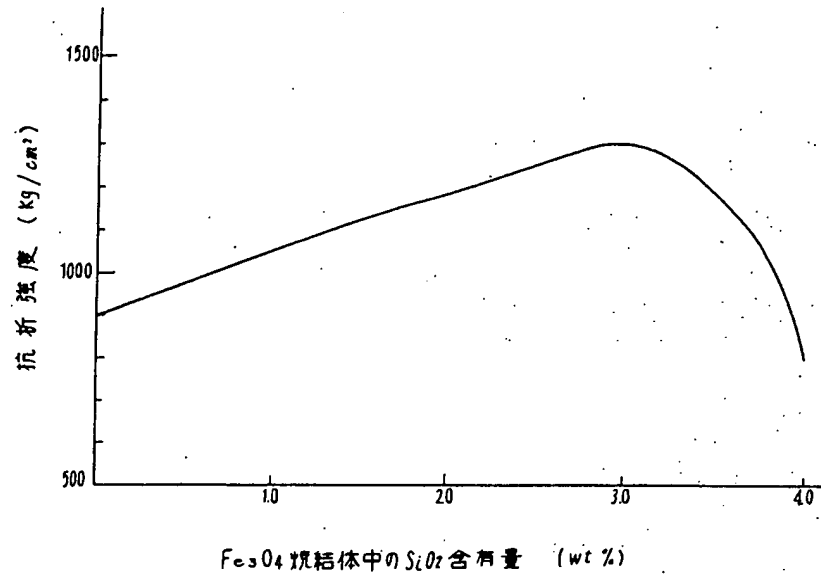
明にかかる Fe_3O_4 焼結体の SiO_2 含有量と粒子大きさとの関係曲線図、第 2 図はこの発明にかかる Fe_3O_4 焼結体の SiO_2 含有量と抗折強度との関係を示した曲線図である。

出願人 三菱金属株式会社
代理人 富田 和夫

第 1 図



第2図



5. 添附書類の目録

明 細 書 1 通

図 面 1 通

委 任 状 1 通

願 書 副 本 1 通

~~出願審査請求書 1 通~~

1 行抹消

6. 前記以外の発明者、出願人

発 明 者

住所 ウラワ シ ヤタウラ フナヨウ
埼玉県浦和市北浦和町 1 丁目 13 番 11 号氏名 ヤマ グナ ナツ ロウ
山 口 哲 郎オオミヤシ ヤタフクロヤロウ
埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 190 番地イシ イ タモツ
石 井 保ウラワ シンダイトウト チ タカサキ リ ナイ
埼玉県浦和市大東土地区画整理地内 2 街区 3 号ヨシ ズミ モト ヒロ
吉 住 素 彦